

Japanese Patent Application Publication (JP-B) No.54-25957

Publication Date: August 31, 1979

Application No.: 51-9947

Application Date: January 31, 1976

TITLE: POLYMERS FOR AQUEOUS PROCESSED PHOTORESISTS

Applicant: Dynachem Corporation, Santa Ana, Calif.

Abstract:

A new photopolymerizable composition which contains an addition polymerizable monomer, a photoinitiator, and an improved binding agent which is a polymer of three types of monomeric materials, namely, a styrene-type monomer, an acrylate monomer, and an alpha, beta-unsaturated carboxyl-containing monomer. These compositions are useful for flexible photopolymerizable films which, after exposure, may be developed in aqueous alkaline solutions. These films may be used as photo-resists, screen stencils and printing plates.

⑫特許公報(B2) 昭54-25957

⑬Int.Cl.2	識別記号	⑭日本分類	⑮内整理番号	⑯⑰公告 昭和54年(1979)8月31日
C 08 F 2/50		26(3)B 0	6358-4J	
C 08 F 2/44//		26(3)A 22		発明の数 1
G 03 C 1/68		26(3)A 103	6791-2H	
G 03 F 7/10		116 A 415	7267-2H	
H 05 K 3/06		103 B 0	7638-5F	(全 12 頁)
		59 G 416		

1

2

⑬光重合性組成物およびその製法

⑭特 願 昭51-9947

⑮出 願 昭51(1976)1月31日
公開 昭52-94388

5

⑯昭52(1977)8月8日

⑰発明者 メルヴィン・エイ・リブソン

アメリカ合衆国カリフォルニア州

92632フアラートン・アルテ

イグオ・ブレース2829

10

ユージン・ザドー

アメリカ合衆国カリフォルニア州

92633フアラートン・ミラダ

1609エイ・ヴィア

⑯出願人 ダイナケム・コーポレーション 15

アメリカ合衆国カリフォルニア州

92680タステイン・ミッシェ

ル・ドライブ2632

⑰代理 人 弁理士 中村稔 外1名

⑬特許請求の範囲

1 (A) 100℃より高い沸点を有する1またはそれ以上の非ガス状化合物より本質的に成る附加重合物質 10 ~ 60重量部;

の重合体であつて、40%溶液になる様にメチルエチルケトンに溶解した場合に、ブルックフィールド粘度計で少くとも2000センチボイズの粘度を有する予備成形された高分子重合結合剤 40 ~ 90重量部

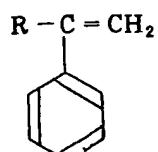
(B) 光により開始される遊離基発生附加重合開始 25

より成り、pH 9乃至14のアルカリ水溶液に可溶であり、1ミル厚のフィルムにおいて1.0 ~

系: および

2.0のスワード硬度、2ミル厚のフィルムにおいて8 ~ 14のスワード硬度を有することを特徴とする光重合性組成物。

(C) 一般式



(但し、式中、

Rは水素、1 ~ 6個の炭素原子を有するアルキル基またはハロ基を示す)

40 ~ 60% スチレン;

15 ~ 45% メチルメタアクリレートとエチルアクリレートより成るアクリレート成分;

30 15 ~ 40% メタクリル酸

の共重合体である特許請求の範囲第1項に記載の共重合性組成物。

35 3 予備成形された高分子重合結合剤のメチルエチルケトン中40%溶液が2500 ~ 8000セ

ンチボイズの粘度を有する特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4 予備成形された重合結合剤が、

45~55%の第1单量体物質；

25~35%の第2单量体物質；および

18~30%の第3单量体物質

の重合体である特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

発明の詳細な説明

本発明は、新規な光重合性組成物およびその使用法に関し、更に詳しくは、アルカリ水溶液によって現像でき、しかもその水溶液から可撓性フィルムを生ずる感光性組成物に関する。

かかる感光性組成物から形成されるフォトレジストは、通常に使用されているメツキ液やエッチング液に対して耐性があるから、プリント回路用フォトレジストとして用いられ、またスクリーンステンシルや印刷板の成形材料としても有用である。

有機溶媒は一般にコストが高く、毒性があり、かつ可燃性もある。その上、空気や水を汚染するという欠点をも有している。そのためかかる有機溶媒を使用しないで現像できる感光性組成物を得ることが長い間熱望されて来た。かかる有機溶媒を使用しないで、アルカリ水溶液で現像される系が英國特許第1361298号に記載されている。この英國特許第1361298号に記載されている組成物は企図された目的には非常に有用であるが、それを乾燥したフィルム積層体として用いたときに極めて可撓性に欠けるという欠点を有している。脆いフィルムは使用中または使用前にクラックを生ずるばかりでなく、使用者がマスターを所望のサイズに切断する時に適度にスリットし損うという欠点を有する。また、スリット端にはスライバーが形成され、光重合性組成物層を、基体であるポリエステル層から分離させる欠点をもつ。この現象の起る領域では光重合性組成物層に適度の感光が起らず、現像後のレジストとしての機能を失う。このように脆いフィルムは、たとえそれが回路板として使用されても回路板を折り曲げた時にクラックが起きたり、またフィルムが回路板から剥離したりするため可撓性の回路設計には役立たない。

従来公知の手段として可撓性を改良するため外

部可塑剤を混入する例がある。しかしながらこの方法によつては可塑剤が時間と共にミグレイションを起こしたり、ひどいコールドフローを起こしたりして必ずしも満足のゆくものでなかつた。

5 にコールドフローは、フィルムのロールが静的負荷の状態に置かれるため短時間で、光重合性物質を層間からじみ出しへ始めるから、耐え難い欠点となつてゐる。このにじみ出た物質がロールの端で触け、不可能といわぬまでも均一にしかも対向するフィルムを損うことなくロールからはずすことを困難にするということである。また、前記外部可塑剤を含む組成物からフィルムを製造するに当つては、乾燥を正確にコントロールしないと、可塑剤が蒸発してしまいもとの脆い状態のフィルムになつてしまふ。

本発明は、乾燥フィルムであつても外部可塑剤なしで良好な可撓性を示すと同時に高い耐コールドフロー性を有する水で現像される光重合性組成物を発見したことにある。その上、この組成物を露光して重合体に変性した個所は、プリント回路や化学的機械部品の製造に当つて使用される典型的な溶液一アルカリ性エッチング剤やアルカリ性メツキ液等一に対して著しい耐性を示す。

要するに、本発明の利点は、(1)スチレン型モノマー、(2)アクリレート型モノマー、および(3)不飽和カルボキシル基含有モノマーからなる共重合体を適合する巨大分子の高分子結合剤として選定したことにある。第1の成分は、重合体に固さと耐化学药品性を付与し、第2の成分は重合体の骨格に可撓性と可塑性とを付与し、第3の成分はアルカリ可溶性を付与する。

本発明の光重合性組成物は、(1)10~60重量部の通常の附加重合性で非ガス状のエチレン性不飽和化合物と、(2)40~90重量部の前記結合剤と(3)1~10重量部の通常のフリーラジカル光重合開始剤とから構成される。通常の熱附加重合禁止剤も、5重量部まで、好ましくは0.005~2.0重量部まで加えてよい。さらに前記組成物には、染料や顔料、その他光重合性組成物の物理的化学的性質を向上させるのに役立つ。例えば可塑剤、接着促進剤等の添加物を添加してもよい。

エチレン性不飽和化合物は、少なくとも1つの末端エチレン基($\text{CH}_2=\text{C}\text{---}$)を有し、かつ大

気圧下で100℃以上の沸点を有し、その上フリーラジカル光重合的開始剤による連鎖重合反応で高分子量の重合体を形成するものでなければならない。このような化合物は、米国特許第2760863号に開示されている。

この化合物としては、常温で液体または固体であつて1~4またはそれ以上の、好ましくは2個またはそれより多くの末端エチレン基を有し、かつ熱可塑性重合性結合剤に可塑剤的作用を有するものが望ましい。好ましい化合物としては、炭素原子数2~15のアルキレンクリコールまたは1~10のエーテル結合を有するポリアルキレンエーテルクリコールから合成されたアルキレンまたはポリアルキレンクリコールジアクリレートが挙げられる。これらは単独ではまた混合物としても使用できる。

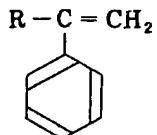
露光によつて不溶性になる速さ、これは多分、高分子の急速な網目構造になることに因るに考えられるが、低分子量の付加重合性成分のうち、付加重合性エチレン結合を有する成分、特にこのエチレン結合が末端にある化合物、少なくとも前記結合の1つが二重結合性の炭素、即ち炭素炭素二重結合、窒素、酸素、イオウ等のヘテロ原子と二重結合を形成するような炭素と共に存在する残基を有する成分が最も優れている。これらの化合物として、エチレン性不飽和基とくにビニリデン基がエステルまたはアミド構造と共に存在するものがよい。次に、特定する化合物はこれらの群の化合物をさらに説明するためのものである。ポリオールの不飽和エステル、特にメチレンカルボン酸のエステル、例えば、エチレンジアクリレート；ジエチレンクリコールジアクリレート；テトラエチレンクリコールジアクリレート；グリセリンジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；グリセリントリアクリレート；エチレンジメタクリレート；1·3-ブロピレンジメタクリレート；1·2·4-ブタントリオールトリメタクリレート；1·4-ベンゼンジオールジメタクリレート；ベンタエリトリトルテラメタクリレート；1·3-ブロバンジオールジアクリレート；1·5-ベンタジオールジメタクリレート；ビス4·4'-(2-ヒドロキシエチル)フェニル-2·2'ブロバン等のポリエチレンクリコールとエトキシル化アルコールとフェノ

ールとからなるビスアクリレートまたはビスマタクリレート；不飽和アミド、特にメチレンカルボン酸や、メチレンビスアクリルアミド；メチレンビスマタクリルアミド；1·6-ヘキサメ

5 チレンビスマタクリルアミド；ジエチレントリアミントリスメタクリルアミド；ビス(メタクリルアミドプロポキシ)エタン； β -メタクリルアミドエチルメタクリレート；N-[$(\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)エチル]アクリルアミド等の α · Ω -ジアミンおよび酸素原子介在の Ω -ジアミン類のアミド；ジビニルサクシネット、ジビニルアジペート、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1·3-ジスルホネート、ジビニルブタン-1·4-ジスルホネート等のビニルエステル；ソルブアルデヒド(ヘキサジエナール)等の不飽和アルデヒド。

好ましい単量体は二官能性または多官能性の単量体であるが、単官能性の単量体も使用できる。加えるべき単量体の量は、特定する熱可塑性重合体によつて変えられる。

重合性結合剤のスチレン型成分は、一般式



(式中、Rは水素、炭素原子数1~6のアルキル基またはハロゲンである)で表わされる化合物である。ベンゼン環は、ニトロ基、アルコキシ基、アシル基、カルボキシル基、スルホ基、ヒドロキシ基またはハロゲン等の官能基で置換されてもよい。ベンゼン核の置換残基は1~5の範囲であつてよい。好ましい置換基としては、メチルまたはテープチル基等の单一のアルキル基である。上述の化合物のうち最も好ましい化合物は、スチレン、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレンおよびパラ α -ブチルスチレンである。

アクリレート型成分は、炭素原子数1~12、好ましくは1~6のアルキル基を有するアルキルヒドロキシアルキルアクリレート、またはアルキル、ヒドロキシアルキルメタクリレートである。これらの化合物の例として、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメ

タクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートおよびヒドロキシエチルアクリレートがある。またこれらの化合物2種またはそれ以上のものの混合物も用いられる。

第3共単量体としては、炭素原子数3~15、好ましくは3~6の不飽和カルボキシル基含有単量体の1またはそれ以上が挙げられる。最も好ましい化合物としては、アクリル酸およびメタクリル酸がある。使用し得る他の酸としては、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、イタコン酸、プロピオール酸、マレイン酸およびフマル酸がある。またこれらの半エステル類または無水物も可能である。結合剤中の3成分の割合は、その結合剤を混入する光重合性組成物が次の各性質をもつよう選択されねばならない。即ち、第1に、光重合性組成物は、可撓性があり、かつ固くなければならない。ただし粘着性があつてはならない。第2に、未露光光重合性物質は、pH 9~14のアルカリ水溶液中で現像されなければならない；第3に光重合性物質は、穏和なアルカリ水溶液ないしはエッティング剤（pH 約8.5のビロリン酸銅メキシカル）に対して耐性がなければならない；第4に、結合剤の40%メチルエチルケトン溶液の粘度は、少なくとも2000センチポイズでなければならない。この粘度の好ましい範囲は、2500~8000センチポイズである。粘度の測定は、いずれもブルックフールドの粘度計による。

結合剤を合成するのに使用される単量体の3成分の重量割合を次表に示す。

結合剤成分	広い範囲	好適範囲
ステレン型	40~60%	45~55%
アクリレート基	15~45%	25~35%
カルボン酸基	15~40%	18~30%

乾燥フィルムを実験室的に製造するに当つての塗布および乾燥法として次のものがある。即ち、メチルエチルケトン溶液にすべての成分を混入し搅拌して塗布溶液を作る。この溶液をさらにケトン溶液で希釈して、粘度を100~200センチポイズにする。この塗液を、強化ガラス上に拡げた長さ10フィート、幅5センチのポリエステル膜上に塗布する。均一な薄い塗膜は、マイヤーロ

ツドないしはガードナードクターナイフを用いて形成する。厚さは、乾燥後1ないし2ミルの厚さのフィルムになるように調整する。

乾燥は、例えば150ワットのドライヤーを用いて行なう。ドライヤーは、全乾燥を行い得る実験室規膜のトンネルの一方の端に置かれる。熱風を20分間継続的に送風し、残存溶媒の量が約0.1~2%になるまでフィルムを乾燥する。この程度の残存溶媒量では、乾燥フィルムレジストの10化学的、物理的特性を害することはない。

乾燥フィルムの可撓性は、そのフィルムをしづくちやに丸め、次いで引き伸ばすことによつて測る。こうした数多くの折りたたみを積み重ねると脆いフィルムであれば、クラックないしは剥離が起る。他方、可撓性のフィルムであれば、連続したシートの状態で残る。

可撓性と乾燥の寛容度とは、試料フィルムを強制対流炉中で82°C (180°F)、10分間過剰乾燥する試験法によつても調べられる。勿論、過剰乾燥した試料は、上述の試験法に供される。薄い1、2ミル程度の非支持光重合体フィルムのコールドフロー性についての工業的測定法は、フィルム自体の性癖もあつて確定したものは認められない。最もよい方法は、現実に2ミルの光重合性フィルムを少なくとも152メートル(500フィート)、通常の張力下で芯に捲き、そのフィルムを相当の期間室温下で端で立てて置くことである。良好なフィルムであれば、6ヶ月間18°~24°C (65°~75°F) であつても30端に溶融の現象が起らない。

前述の経験的なコールドフロー測定法と密接な関係を有する2つの定性的な測定法がある。その1つはスウォード硬度法であり、他の1つは"真空下のコールドフロー"法 (cold-flow-under-vacuum) である。

スウォード硬度指数は、試料フィルムの表面硬度と標準ガラスの表面硬度の比で表わされる。スウォードロッカーは最初ガラスに対する読み100を目盛り、次いで同一ガラスシート上に横層した試料フィルムの読みを計る。良好な1ミルの水で現像できるフィルムのスウォード硬度は10~20であり、また2ミルフィルムのそれは8~14である。

静的負荷としての真空下コールドフロー法にお

いては、試料フィルムを銅に積属し、次いでポリエステル基体を適当な位置に置いて、細いワイヤ（直径1.2～1.3ミル）を頂部に置く。全系を5分間675cmHgの真空中に放置する。処理後ポリエステル基体を注意深く取り除き、ワイヤの目盛をフィルムの端からの“にじみ出し”と同じく写真にとる。このフィルムの写真と既知のコールドフロー特性を有するフィルムとを比較検討する。

前に述べたように本発明の組成物からなるレジストは、通常のメツキ液およびエッティング液に耐性がある。もつとも驚くべきことはピロリン酸銅溶液に対する耐性である。ピロリン酸銅はメツキに使用され、きわめて高いアルカリ度を有する。レジストに影響しない他の溶液としては、塩化第二鉄、過硫酸アンモニウムおよび硫酸クロム溶液がある。

本発明の組成物で使用される光重合開始剤は、化学線で活性化でき、185℃またはそれ以下の温度では熱的に活性化しない物質が推奨される。これらの物質としては、次に挙げるような置換または非置換の多核キノンがある。9·10-アントラキノン；1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン；2-エチルアントラキノン；2-tert-ブチルアントラキノン；オクタメチルアントラキノン；1·4-ナフタキノン；9·10-フェナントラキノン；1·2-ベンズアントラキノン；2·3-ベンズアントラキノン；2-メチル-1·4-ナフタキノン；2·3-ジクロロナフタキノン；1·4-ジメチルアントラキノン；2·3-ジメチルアントラキノン；2-フェニルアントラキノン；2·3-ジフェニルアントラキノン；アントラキノンのスルホン酸のナトリウム塩；3-クロロ-2-メチルアントラキノン；レテンキノン；7·8·9·10-テトラヒドロナフタゼンキノン；1·2·3·4-テトラヒドロベンズ(4)アントラセン-7·12-ジオン。

また、光重合的開始剤として有用なものとしてジアセチルおよびベンジル等のvic-ケタルドニル化合物；ベンゾイン、ビバロイン等のα-ケタルドニルアルコールおよびエーテル；ベンゾインメチルおよびエチルエーテル、並びにα-炭化水素置換芳香族アシロイン、例えばα-メチルベンゾイン、α-アルリルベンゾインおよびα-フェ

ニル-ベンゾイン；およびα·α-ジアルコキシアルフェノン、例えばα·α-ジエトキシアセトフェノンがある。有効な重合開始剤としては芳香族ケトン、例えばベンゾフェノンおよび4·4'-ビスジアルキルアミノ-ベンゾフェノン、特にMichlerケトンと呼ばれるジメチルアミノ化合物がある。

一般的に、乾燥、貯蔵の間に熱重合反応を起さない禁止剤を混入せしめることは好ましいことではあるが、光重合性組成物には必ずしも不可欠のものではない。かかる熱重合禁止剤としては、P-メトキシフェノール、ヒドロキノン、およびアルキルまたはアリール置換ヒドロキノンまたはキノン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール樹脂酸銅、ナフチルアミン、β-ナフトール、塩化第1銅、2·6-ジ-tert-ブチルp-クレゾール、2·2-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、p-トルキノン、クロラニル、アリールfosfaito、およびアリールアルキルfosfaitoがある。

所望ならば、前記組成物は染料や顔料を含有してもよい。最適な着色剤は、光重合性組成物と両立でき、感光性に少しの影響をも与えないものである。

次に列挙する化合物は、かかる着色剤を説明するものである；フクシン(C.I.42510)；オーラミン塩基(C.I.41000B)；カルコン；1·4-ジメチルアントラキノン；2·3-シドグリーンS(C.I.44090)；パラマジエンタ(C.I.42500)；トリパロサン(C.I.42505)；ニューマジエンタ(C.I.42520)；アシッドバイオレットRRH(C.I.42425)；レッドバイオレット5RS(C.I.42690)；ナイブルー-2B(C.I.51185)；ニューメチレンブルー-GG(C.I.51195)；C.I.ペイシックブルー-20(C.I.42585)；アイオジングリーン(C.I.42556)；ナイトグリーンB(C.I.42115)；C.I.ダイレクトイエロー-9(C.I.19540)；C.I.アシッドイエロー-17(C.I.18965)；C.I.アシッドイエロー-29(C.I.18900)；タートラジン(C.I.19140)；サブラミシイエロー-G

11

(C.I.19300)；バフアローブラック
10B (C.I.27790)；ナフタレンブラック
12R (C.I.20350)；アーストブラックL
(C.I.51215)；エチルバイオレット
(C.I.42600)；ポンタシルウールブルーBL
(C.I.50305)；ポンタシルウールブルーGL
(C.I.52320)；(カラーインデックス第2版による)。

光重合可能な要素は、化学的に活性な放射線に露光される。この露光は、ハーフトーン像またはプロセス透明度、例えばプロセス陰画または陽画ステンシルないしはマスクを通して行なわれる。露光はまた連続トーンの陰画または陽画を通して行なつてもよい。露光は、光重合性層にカバーシートを設けまたは設けずに接触法ないしは投影法で行なつてもよいし、カバーシートを用いる投影でもよい。これらの方法は、当業界の専門家には明白なものである。

フリーラジカルを発生する付加重合開始剤は、化学的放射線（活性放射線）で活性化されるが、その感受性は、紫外線領域において最大である。その故に放射線源は、この紫外線を有効に放射するものにすべきである。点または広域放射線源が有効である。こうした放射線源としては、カーボンアーケ、水銀蒸気アーケ、紫外線放射性螢光体を設えた螢光灯、アルゴングローランプ、電子セン光体および写真用フラット電球がある。これらのなかでもとりわけ水銀蒸気アーケ、太陽ランプが好適である。ある場合には可視光線に露光してもよい。この場合には可視光線に感受性のある光開始剤を用いる必要がある。この光開始剤としては例えれば9・10-フェナンスレンキノンがある。勿論、可視光線を有効に放射する線源を用いることはいうまでもない。上述の放射線源の多くは、かかる可視光線の必要量を供給する。

露光後、光重合性組成物は、例えればスプレージエットの衝突により、攪拌付の浸漬により、またはブラッシング、スクラッピング等により現像される。この現像法のうちブラッシングとスクラッピング法では、濃度0.01～1.0重量%のアルカリ水溶液を用いて所望の像に現像が行なわれる。

現像用の塩基としては、水酸化アルカリ金属、即ちリチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸

12

化物；弱酸の塩基反応アルカリ金属塩即ちリチウム、ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩または重炭酸塩；塩基性度約 1×10^{-6} 以上のアミン即ちベンジル、ブチルおよびアリルアミン等の第1アミン；第2アミン例えればジメチルアミン、ベンジルメチルアミン；第3アミン例えればトリメチルアミン、トリエチルアミン；第1、第2、第3のヒドロキシルアミン例えればプロパンノール、ジエタノール、トリエタノールの各アミンおよび2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1・3-ブロバンジオール；環式アミン例えればモルホリン、ピペラジン、ビペリシン、ピリジン；ポリアミン例えればヒドラジン、エチレンおよびヘキサメチレンアミン；水可溶性塩基性塩例えれば上記各アミンの炭酸塩ないしは重炭酸塩；アンモニウムヒドロキシドおよびテトラ置換アンモニウムヒドロキシド例えばテトラメチル、テトラエチル、トリメチルベンジル、およびトリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、スルホニウムヒドロキシド例えばトリメチル、ジエチルメチル、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシド、およびこれらの可溶性塩基性塩例えば炭酸塩、重炭酸塩および硫化物；アルカリ金属リン酸塩およびピロリン酸塩例えばリン酸カリウムまたはリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムまたはピロリン酸カリウム；テトラ-置換（好ましくは全アルキル）ホスホニウム、アルソニウムおよびスチボニウムヒドロキシド例えばテトラメチルホスホニウムヒドロキシドがある。

光重合した組成物は、もし所望なら、公知の独立的ストリッピング処方である強アルカリの加熱水溶液に浸漬することにより容易に除去できる。

本発明は、次の各実施例によつて更に詳しく述べられる。

35 実施例 1

次の溶液を1ミル厚さのポリエチレンフィルム上に塗布し、GE-1500ワットのドライヤーの熱風流で20分間乾燥した。感受性層の乾燥後の厚さは約1ミルであつた。乾燥層を1ミル厚さのポリエチレンフィルムで覆つた。

溶液Aは、本発明の組成を示し、溶液Bは比較例を示す。

溶液A

13

(a) 50%スチレン、20%メチルメタクリレート、10%エチルアクリレート、20%メタクリル酸からなる共重合体；粘度(40%のメチルエチルケトン溶液で測定)4500 cps 25°C

(b) エトキシル化ビスフェノールAジアクリレート *

(c) テトラエチレングリコールジアクリレート

(d) ベンゾフェノン

(e) 4・4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

(f) ヒドロキノン

(g) ベンゾトリアゾール

(h) 染料

(i) メチルエチルケトン

* SR-349、Startomer Industries 社のエトキシル化化合物の商標名

溶液B

(a) 75%スチレン、25%メタクリル酸の共重合体；粘度(40%のメチルエチルケトン溶液で測定)1000 cps

(b) トリメチロールプロパントリアクリレート

(c) テトラエチレングリコールジアクリレート

(d) トリエチレングリコールジアセテート

(e) トリクロジルフォスフェート

(f) ベンゾフェノン

(g) 4・4'-ビス-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン

(h) 2・2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)

(i) ベンゾトリアゾール

(j) 染料

14

(k) メチルエチルケトン 210.0 g

4.0.0 % 40.0 % 銅被覆エポキシガラスファイバー板をクレンザーでこすつて洗い、拭いた後、水で完全にすすぐ。

5 次いで、20秒間、12%の塩酸水溶液に浸漬し水ですすぎ、空気流で乾燥する。

14.0 g 2.25 g 0.30 g 0.03 g 0.12 g 0.07 g 210.0 g 25 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 5790 5795 5800 5805 5810 5815 5820 5825 5830 5835 5840 5845 5850 5855 5860 5865 5870 5875 5880 5885 5890 5895 5900 5905 5910 5915 5920 5925 5930 5935 5940 5945 5950 5955 5960 5965 5970 5975 5980 5985 5990 5995 6000 6005 6010 6015 6020 6025 6030 6035 6040 6045 6050 6055 6060 6065 6070 6075 6080 6085 6090 6095 6100 6105 6110 6115 6120 6125 6130 6135 6140 6145 6150 6155 6160 6165 6170 6175 6180 6185 6190 6195 6200 6205 6210 6215 6220 6225 6230 6235 6240 6245 6250 6255 6260 6265 6270 6275 6280 6285 6290 6295 6300 6305 6310 6315 6320 6325 6330 6335 6340 6345 6350 6355 6360 6365 6370 6375 6380 6385 6390 6395 6400 6405 6410 6415 6420 6425 6430 6435 6440 6445 6450 6455 6460 6465 6470 6475 6480 6485 6490 6495 6500 6505 6510 6515 6520 6525 6530 6535 6540 6545 6550 6555 6560 6565 6570 6575 6580 6585 6590 6595 6600 6605 6610 6615 6620 6625 6630 6635 6640 6645 6650 6655 6660 6665 6670 6675 6680 6685 6690 6695 6700 6705 6710 6715 6720 6725 6730 6735 6740 6745 6750 6755 6760 6765 6770 6775 6780 6785 6790 6795 6800 6805 6810 6815 6820 6825 6830 6835 6840 6845 6850 6855 6860 6865 6870 6875 6880 6885 6890 6895 6900 6905 6910 6915 6920 6925 6930 6935 6940 6945 6950 6955 6960 6965 6970 6975 6980 6985 6990 6995 7000 7005 7010 7015 7020 7025 7030 7035 7040 7045 7050 7055 7060 7065 7070 7075 7080 7085 7090 7095 7100 7105 7110 7115 7120 7125 7130 7135 7140 7145 7150 7155 7160 7165 7170 7175 7180 7185 7190 7195 7200 7205 7210 7215 7220 7225 7230 7235 7240 7245 7250 7255 7260 7265 7270 7275 7280 7285 7290 7295 7300 7305 7310 7315 7320 7325 7330 7335 7340 7345 7350 7355 7360 7365 7370 7375 7380 7385 7390 7395 7400 7405 7410 7415 7420 7425 7430 7435 7440 7445 7450 7455 7460 7465 7470 7475 7480 7485 7490 7495 7500 7505 7510 7515 7520 7525 7530 7535 7540 7545 7550 7555 7560 7565 7570 7575 7580 7585 7590 7595 7600 7605 7610 7615 7620 7625 7630 7635 7640 7645 7650 7655 7660 7665 7670 7675 7680 7685 7690 7695 7700 7705 7710 7715 7720 7725 7730 7735 7740 7745 7750 7755 7760 7765 7770 7775 7780 7785 7790 7795 7800 7805 7810 7815 7820 7825 7830 7835 7840 7845 7850 7855 7860 7865 7870 7875 7880 7885 7890 7895 7900 7905 7910 7915 7920 7925 7930 7935 7940 7945 7950 7955 7960 7965 7970 7975 7980 7985 7990 7995 8000 8005 8010 8015 8020 8025 8030 8035 8040 8045 8050 8055 8060 8065 8070 8075 8080 8085 8090 8095 8100 8105 8110 8115 8120 8125 8130 8135 8140 8145 8150 8155 8160 8165 8170 8175 8180 8185 8190 8195 8200 8205 8210 8215 8220 8225 8230 8235 8240 8245 8250 8255 8260 8265 8270 8275 8280 8285 8290 8295 8300 8305 8310 8315 8320 8325 8330 8335 8340 8345 8350 8355 8360 8365 8370 8375 8380 8385 8390 8395 8400 8405 8410 8415 8420 8425 8430 8435 8440 8445 8450 8455 8460 8465 8470 8475 8480 8485 8490 8495 8500 8505 8510 8515 8520 8525 8530 8535 8540 8545 8550 8555 8560 8565 8570 8575 8580 8585 8590 8595 8600 8605 8610 8615 8620 8625 8630 8635 8640 8645 8650 8655 8660 8665 8670 8675 8680 8685 8690 8695 8700 8705 8710 8715 8720 8725 8730 8735 8740 8745 8750 8755 8760 8765 8770 8775 8780 8785 8790 8795 8800 8805 8810 8815 8820 8825 8830 8835 8840 8845 8850 8855 8860 8865 8870 8875 8880 8885 8890 8895 8900 8905 8910 8915 8920 8925 8930 8935 8940 8945 8950 8955 8960 8965 8970 8975 8980 8985 8990 8995 9000 9005 9010 9015 9020 9025 9030 9035 9040 9045 9050 9055 9060 9065 9070 9075 9080 9085 9090 9095 9100 9105 9110 9115 9120 9125 9130 9135 9140 9145 9150 9155 9160 9165 9170 9175 9180 9185 9190 9195 9200 9205 9210 9215 9220 9225 9230 9235 9240 9245 9250 9255 9260 9265 9270 9275 9280 9285 9290 9295 9300 9305 9310 9315 9320 9325 9330 9335 9340 9345 9350 9355 9360 9365 9370 9375 9380 9385 9390 9395 9400 9405 9410 9415 9420 9425 9430 9435 9440 9445 9450 9455 9460 9465 9470 9475 9480 9485 9490 9495 9500 9505 9510 9515 9520 9525 9530 9535 9540 9545 9550 9555 9560 9565 9570 9575 9580 9585 9590 9595 9600 9605 9610 9615 9620 9625 9630 9635 9640 9645 9650 9655 9660 9665 9670 9675 9680 9685 9690 9695 9700 9705 9710 9715 9720 9725 9730 9735 9740 9745 9750 9755 9760 9765 9770 9775 9780 9785 9790 9795 9800 9805 9810 9815 9820 9825 9830 9835 9840 9845 9850 9855 9860 9865 9870 9875 9880 9885 9890 9895 9900 9905 9910 9915 9920 9925 9930 9935 9940 9945 9950 9955 9960 9965 9970 9975 9980 9985 9990 9995 10000

15

トを除去し、ポール中につめ込みそれを取り出し引き伸ばす前述の試験法によつて測定された。

可撓性試験はまた強制対流炉中で10分間180°Fで乾燥した溶液A、Bからなるフィルムにも実施された。この試験法は、光重合性レジストフィルムの乾燥寛容度を決定するためのものである。良好な乾燥寛容度であることは、商業用レジストフィルムにとつて必要不可欠のことである。というのは、かかるレジストから作つた製品は、その可撓性が残存溶媒に影響されず、良好な貯蔵寿命を有するからである。

次の表は、溶液A、Bから形成した2つのフィルムが可撓性、表面粘着性、乾燥寛容度の点で重大な差異があることを示す。

表 A

組成	通常の乾燥		特別の乾燥後	
	可撓性	表面粘着性	可撓性	表面粘着性
溶液A	良好	低い	良好	低い
溶液B	やや良	少し粘着	貧弱	低い

コールドフローまたは塑性クリープは乾燥レジストフィルムにとつて重要な問題である。乾燥し25たレジストフィルムは種々の長さおよび幅のロール巻きで販売されている。これらのロール巻きにはある程度の張力が掛けられる。それは層間の左重ねまたはすべりを減殺するためのものである。ところがこの張力が塑性クリープを誘発する。コ30 これは溶液Aのフィルムでは端にじみ出しがほとんどないことを示す。

実験フィルムの写真を、既知の受容しうるコールドフロー特性を有するレジストフィルムの写真と比較した。溶液Aのフィルムは、溶液Bのフィルムに較べきわめて少ないワイヤ目盛を示した。実施例2

実験フィルムの写真を、既知の受容しうるコールドフロー特性を有するレジストフィルムの写真と比較した。溶液Aのフィルムは、溶液Bのフィルムに較べきわめて少ないワイヤ目盛を示した。

これは溶液Aのフィルムでは端にじみ出しがほとんどないことを示す。

実施例2

次の組成物を作り、厚さ1ミルのポリエステルフィルムの上に塗布し、実施例1で記した方法により厚さ約1ミルになるまで乾燥し、ポリエチレンで被覆する。

溶液C

(a) 50%スチレン、20%メチルメタクリレート 10%エチルアクリレート、20%メタクリル酸の共重合体；粘度(40%メチルエチルケトン溶液で測定) 40.0 8
4500 cps

16

ことである。これらのセグメントは、フィルムを脆くする。このフィルムは外部可塑剤により可撓性のあるものにされるが、一面表面粘着性が増すと共にひどいクリープ性に繋がる。溶液Aは可塑性成分が結合剤重合体の骨格の1部をなしているのでかかる欠点を生じない。

前述のコールドフロー試験法を用いて、巻き上げ乾燥フィルムロールを貯蔵し実験した。この条件下では、溶液B組成物からなる厚さ2ミルの乾燥フォトレジストフィルムは、2週間で著しいコールドフローを示し、その巻きロールは1ヶ月の貯蔵で販売出来ないものになつた。他方、溶液Aの塗布液から作られたフィルムは端の融解がなくまた7ヶ月の貯蔵によつても内部ビンホールの形15成がなかつた。

スウォード硬度テストを用いた結果を次に示す。

表 B

スウォード硬度

組成	1ミルフィルム	2ミルフィルム
溶液A	16~18	10~12
溶液B	8~10	4~6

実験フィルムの写真を、既知の受容しうるコールドフロー特性を有するレジストフィルムの写真と比較した。溶液Aのフィルムは、溶液Bのフィルムに較べきわめて少ないワイヤ目盛を示した。

これは溶液Aのフィルムでは端にじみ出しがほとんどないことを示す。

実施例2

次の組成物を作り、厚さ1ミルのポリエステルフィルムの上に塗布し、実施例1で記した方法により厚さ約1ミルになるまで乾燥し、ポリエチレンで被覆する。

溶液C

(a) 50%スチレン、20%メチルメタクリレート 10%エチルアクリレート、20%メタクリル酸の共重合体；粘度(40%メチルエチルケトン溶液で測定) 40.0 8
4500 cps

17

(b) トリメチロールプロパントリ
アクリレート

1 3.3 3 9

も優れていた。

(c) テトラエチレングリコールジ
アクリレート

6.6 7 9

実施例 3
次の組成物を作り、ポリエステルフィルムの上
に厚さ1ミルに塗布し、実施例1で述べた方法で

(d) ベンゾフェノン

2.2 5 9 5

厚さ約1ミルまで乾燥し、ポリエチレンで被覆し
た。(e) 4・4'-ビス-(ジメチルア
ミノ)-ベンゾフェノン

0.3 0 9

溶液D

(f) 2・2'-メチレンービス-(
4-エチル-6-tert-ブ
チルフェノール

0.3 0 9

10

(a) 4.0%スチレン、5%メチル
メタクリレート 2.5%エチルア
クリレート、3.0%メタクリル
酸の共重合体；粘度(4.0%メ
チルエチルケトン溶液で測定)

4.0.0 9

(g) ベンゾトリアゾール

0.1 0 9

(h) 染料

0.0 7 9

(b) トリメチロールプロパントリ
アクリレート 1 4.0 9

15

銅被覆エポキシフアイバーグラスボードを洗浄
し、上述の組成物で横層する。対象ボードは、実
施例1の溶液Bの組成物で作られたフィルムを横
層したものである。各ボード共に実施例1で述べ
た方法により露光し、現像し、ビロリン酸銅浴中
でメツキした。両レジストフィルム共に、加熱ア
ルカリメツキ浴中ですばらしいメツキが行なわれ
た。実施例2では新規なレジストフィルムの物理的
性質が単量体成分によつてどう変わるかを示す。
溶液Cはエトキシル化ビスフェノール-Aジアク
リレート(溶液A)の代わりにトリメチロールブ
ロパントリアクリレートを用いる。この変換は、
光重合性レジストフィルムの可撓性および乾燥寛
容度にはほとんど影響を及ぼさない。しかしながら
スウオード硬度の点で表Cに示すように減殺して
いる。銅被覆エポキシフアイバーグラスボードを洗浄
し、上記のフィルムで横層し、実施例1の方法で
露光した。フィルムの露光しない部分を、1.5%
炭酸ナトリウム水溶液含有トレイ中で30~6035秒攪拌して洗い流した。得られたボードを塩化第
二鉄の45°ボーメ溶液でエッティングし、洗い、
乾燥した。レジストを130°Fの3%苛性ソーダ
液に2分浸漬して除去した。得られたボードは、
良質のプリント回路ボードであつた。1ミルの感40光性フィルムの可撓性と乾燥寛容度は良好であり
スウオード硬度は12~14であつた。

実施例 4

銅被覆エポキシフアイバーグラスボードを実施
例1のように洗浄し、乾燥した。このボードに次表 C
スウオード硬度

組成	1ミルフィルム	2ミルフィルム
溶液A	16~18	10~12
溶液C	12~14	8~10

溶液Cの組成物から作られたロール巻きは、2
ミルの厚さに塗布されたものであり、実施例1の
方法によつてコールドフローがテストされた。そ
の挙動は、溶液Bの組成物から作られたものより

の溶液のレジストフィルムを1ミルの厚さで積層した。

溶液E

- (a) 47.5%ステレン、20%メチルメタクリレート、10%アクリロニトリル、22.5%メタクリル酸の共重合体；粘度(38%メチルエチルケトン溶液で測定)3700cps
- (b) トリメチロールプロパントリアクリレート
- (c) テトラエチレングリコールジアクリレート
- (d) ベンゾフェノン
- (e) 4・4'-ビス-(ジメチルアミノ)-ベンゾフェノン
- (f) 2・2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)
- (g) ベンゾトリアゾール
- (h) 紫外線
- (i) メチルエチルケトン

横層ボードに実施例1記載の化学的活性放射線を照射する。レジストフィルムの未露光部を、2%のリン酸ナトリウムと少量の界面活性剤を含む水溶液とボードとをトレイ中で1分攪拌し除去する。

1ミルの光感受性フィルムの可撓性と乾燥対応度は良好であり、絶縁塗料の表面は粘着性がなくスウォード硬度は16~18であつた。

上記の2%リン酸ナトリウムで現像したボードを更に実施例1のように洗浄し、55℃のビロリン酸銅メツキ浴中で45分、3.3アンペア/ ft^2 (30アンペア/ ft^2)でメツキした。すばらしい結果が得られた。

実施例 5

実施例1の光重合性溶液Aを、亜鉛、マグネシウム、銅の各プリント板に被覆した。約1ミルの厚くなるまで暖風で乾燥し、次いでポリビニルアルコールの稀薄溶液を塗布し、乾燥した。水可溶性重合体は酸素に対する薄い保護膜を形成した。これらの反応し易い金属板は相当の間貯蔵可能となつた。

化学的活性灯に適当なネガを介して露光し、未露光感光性層と水溶性トップコートを同時に現像し、エッティング用金属板に仕上げた。光重合した像は金属プリント板の製造に通常用いられる強い

5 エッティング工程に対してもすばらしい耐性を示した。これらのレジストは、通常のエッティング剤、即ち塩化第二鉄、硝酸、フィルム形成剤およびエッティングの形状をコントロールするため通常に添加されるバンキング剤により耐性を示した。

14.0 8 10 実施例 6

実施例5において水可溶性重合体の代わりに保護層として1ミルのポリエステルフィルムを用いた以外は同様の実施を行なつた。化学的活性灯に露光した後、アルカリ水溶液で現像する前に保護層を除去した。実施例5のように光重合した像はプリント板の強いエッティングに対して著しい耐性を示した。

0.30 8 実施例 7

実施例1の溶液Aをポリエステルフィルムに1ミルの厚さで塗布し空気で乾燥し、1ミル厚さのポリエチレンフィルムで覆つた。これらのサンドイッチ三層構造のフィルムは、シートないしはロールの状態で、ほとんど変化なく長時間貯蔵できた。使用に先立ちポリエチレンカバーフィルムを取り除き、感光層を実施例5の金属プレートに接合し、積層する。化学的活性灯に露光し、保護ポリエステル層を取り除き、アルカリ溶液中で現像する。実施例5のように光重合像はプリント板の強いエッティングに対しすばらしい耐性を示した。

0.15 8 20 実施例 8

実施例1の溶液Aを、実施例5、6、7に記したようにオフセット石版印刷の常法に従つて薄いアルミニウム板上に被覆する。化学的活性灯の露光、アルカリ溶液による現像を行なつた。光重合像は、インク受容体としてすばらしいものであつた。またすばらしい摩擦抵抗をも示した。この実施例のプレートは、オフセット石版印刷に良好な結果をもつて使用された。

0.07 8 実施例 9

40 実施例1の溶液Aは、実施例5、6、7に示したように織布、メッシュ様基体の上に塗布された。化学的活性灯への露光、アルカリ水溶液による現像を行なつた。光重合像は、すばらしいマスクを示した。この応用は、絹のスクリーンプリントに

21

も有效である。

以下に本発明の実施態様を記す。

1. (A) 実質的に1ないしそれ以上の100℃以上
の沸点を有する非ガス状化合物の実質的に1
種またはそれ以上の附加重合性物質10～
60重量部
- (B) 光によりフリーラジカルを発生する附加重
合開始剤系、および
- (C) 40～90重量部のあらかじめ形成された
巨大分子の高分子結合剤であつて、その重合
体は、一般式

$$\begin{array}{c}
 \text{R} - \text{C} = \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{C}_6\text{H}_5
 \end{array}$$

15

(式中Rは水素、炭素数1～6のアルキル基
またはハロゲンである)

で表わされる群から選ばれた1またはそれ以
上のスチレン型化合物またはそれらの環置換
誘導体を含有する第1单量体物量と、

1またはそれ以上のアルキルアクリレート、
アルキルメタクリレート、ヒドロキシアルキ
ルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメ
タクリレートの群から選ばれ、アルキル基は
炭素数1～6、ヒドロキジアルキル基は炭素
原子数2～6である化合物を含有する第2の
单量体と、

1種またはそれ以上の炭素数3～15の α -30
 β -不飽和カルボキシル基含有单量体を含有
する第3の单量体物質

からなり、各单量体物質の割合は、結合剤を稀
薄アルカリ水溶液に可溶性にする割合であり、
しかも光重合性組成物が外部可塑剤の添加なし
で可撓性を保持できる割合である事を特徴とす
る光重合性組成物。

2. 第1单量体物質がスチレンである第1項記載
の光重合性組成物。
3. 第2单量体物質がメチルメタクリレートまた
はエチルアクリレートまたはそれらの混合物で
ある第1項記載の光重合性組成物。
4. 第3单量体物質がメタクリル酸である第1項
記載の光重合性組成物。

22

5. 付加重合性物質が1またはそれ以上のポリオ
ールの不飽和エステルである第1項記載の光重
合性組成物。
6. 付加重合性物質がトリメチロールプロパン、
トリアクリレートおよびテトラエチレングリコ
ールジアクリレートである第1項記載の光重合
性組成物。
7. 付加重合性物質がジエトキシル化ビスフェノ
ールAジアクリレートおよびテトラエチレング
リコールジアクリレートである第1項記載の光
重合性組成物。
8. 次の各構成からなる積層体：
- (A) 銅または銅合金からなる金属基体
- (B) 沸点100℃以上の非ガス状の付加重合可
能な化合物；フリーラジカル発生付加重合開
始剤系；および共重合成分の第1单量体がス
チレン型物質であり、第2单量体がアクリレ
ート型物質であり、第3单量体が、炭素原子
数3～15を有する不飽和カルボキシル基含有
单量体であつて、不飽和カルボキシル基含有
单量体に対する各单量体の割合は生成した
結合剤を稀薄アルカリ水溶液に可溶にし、か
つ外部可塑剤なしで可撓性を付与する成分割
合の共重合体からなる光重合可能な中間層、
および
- (C) 酸素不透過性の被覆層。
9. (A) 沸点100℃以上の非ガス状付加重合可
能な物質；フリーラジカルを発生する付加重合
開始剤系、共重合体の第1单量体がスチレン
型物質であり、第2单量体がアクリレート型
物質であり、そして第3单量体が炭素原子数
3～15である不飽和カルボキシル基含有单
量体であつて、この共重合体成分の各单量体
の不飽和カルボキシル基含有单量体に対する
比が、光重合性組成物の可撓性が外部可塑剤
なしで付与され、かつ前記各单量体から得ら
れる結合剤を、稀薄なアルカリ水溶液に可溶
性にする割合である、光重合可能な層を製造
し、
- (B) 前記の光重合可能な層を化学的活性光線に
露光し、そして
- (C) 稀薄アルカリ水溶液で前記層を洗浄し、光
重合可能な層の未露光部を除去する
事より成る事を特徴とするフォトトレジストの製

23

造法。

10. 光重合可能な層を基体に塗布し、光重合性層の未露光部分で被覆された基体の部分を洗浄により剥離することからなる第9項記載の方法。
11. 光重合性層を前記の洗浄を完了した後に、前記基体の非被覆部を永久的に変性するために光重合可能な層を処理する第10項記載の方法。
- 12(A) 1またはそれ以上のポリオールの不飽和エステルであつて、その沸点が100℃以上のもの10~60重量部の付加重合性物質。
(B) 光開始でフリーラジカルを発生する付加重

24

合開始剤系、および

- (C) 共重合体成分がスチレン、メチルメタクリレート、エチルアクリレートおよびメタクリル酸であつて、その単量体割合が、結合剤を稀薄アルカリ水溶液に可溶性にし、かつ外部可塑剤なしで結合剤に可撓性が付与される割合である共重合体の40~90重量部のあらかじめ形成された巨大分子の高分子結合剤から成ることを特徴とする光重合性重合体。
- 10 13. 第1~8項記載の光重合性組成物を化学的活性線に露光することによつて得られる製品。